

KURZE MITTEILUNGEN

*Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen*

Le développement de plaques cristallines de bromure d'argent ***Summary**

Thin polycrystalline sheets of pure silver bromide have been developed indirectly at the contact of a platinum wire connecting the crystal with a photographic developer.

From measures of the current it is possible to obtain certain informations about the mechanism of development of these crystalline sheets. The current is determined by the number of bromide ions leaving the crystal to pass into solution.

D'après des expériences décrites par KLEIN et MATEJEC¹, une goutte de révélateur photographique, placée sur une plaque mince de bromure d'argent de 5 à 10 microns d'épaisseur, flottant sur de l'eau pure, révèle une image argentique à la face supérieure, en contact

avec le révélateur (pendant environ 5 à 6 heures), alors que, sur la face inférieure en contact avec l'eau, on observe au microscope électronique des cavités correspondant à l'image argentique, se situant uniquement au-dessous de la goutte de révélateur.

Les auteurs expliquent leurs observations par une diffusion d'ions argent à travers la plaque de AgBr de la face inférieure en direction du lieu de développement, alors que des ions bromure quitteraient le cristal à la face inférieure, en contact avec l'eau, ce qui provoquerait les cavités observées.

* Reçu le 26 décembre 1963.

¹ E. KLEIN et R. MATEJEC, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 1127.

LEVENSON, WEST et SAUNDERS², ayant répété ces expériences et remplacé le révélateur par un solvant du bromure d'argent capable de former des complexes avec l'ion argent, constatent les mêmes effets. Des observations continues au microscope ordinaire leur permettent de constater que les cavités en question ne se forment pas graduellement, mais qu'elles apparaissent subitement après une certaine durée de développement. Ils supposent que ce brusque changement est dû à l'établissement d'un contact électrolytique entre la face supérieure et la face inférieure, éventuellement le long des interfaces entre les grains de bromure d'argent.

Pour expliquer qu'il se forme des cavités à la face inférieure en contact avec l'eau et non des cavités à la face supérieure en contact avec le solvant, ces auteurs supposent que des ions argent quittent la face supérieure pour entrer en complexe avec le solvant, et sont remplacés par des ions argent venant de l'intérieur du cristal. Des ions positifs de nature non spécifiée, appartenant au révélateur, passeraient au travers du cristal pour se rendre dans l'eau se trouvant à la face inférieure, où ils rencontreraient des ions bromure quittant le cristal. Le départ des ions bromure à la face inférieure ainsi que la migration des ions argent vers la face supérieure provoqueraient les cavités observées. Un mécanisme identique expliquerait l'action du révélateur, à cela près que les ions argent seraient réduits au lieu de passer en solution.

Nous avons répété les expériences citées plus haut, puis les avons étendues en remplaçant le développement chimique direct par un développement par «pile» qui permet d'obtenir un seul grain d'argent facilement observable d'un diamètre de 1 à 2 mm, et de suivre l'intensité du courant électrique correspondant au développement.

Des plaques polycristallines minces de bromure d'argent d'une épaisseur de 50 à 100 microns ont été obtenues en faisant monter le sel fondu par capillarité entre deux plaques de verre plan.

Comme les auteurs précités, nous avons tout d'abord fait flotter une plaque de AgBr sur de l'eau puis avons déposé sur cette plaque une goutte de révélateur à l'hydroquinone ou encore une goutte de solution de bromure de potassium.

Nous avons observé à la face supérieure du cristal, après des développements de 8 à 10 heures, des grains d'argent géométriques ainsi que des cavités géométriques de même forme. Nos images sont très semblables à celles obtenues au moyen du microscope ordinaire par LEVENSON *et al.*, sauf que nous trouvons à la face supérieure ce qu'ils observent à la face inférieure (fig. 1 et 2). Les cavités en question proviennent du fait que la longue durée de contact entre les solvants du révélateur et le bromure d'argent peut avoir détaché un

certain nombre de grains d'argent de leurs alvéoles, comme on l'observe sur des plaques de AgBr épaisses³ soumises successivement à l'action d'un révélateur puis d'un solvant tel que le bromure de potassium.

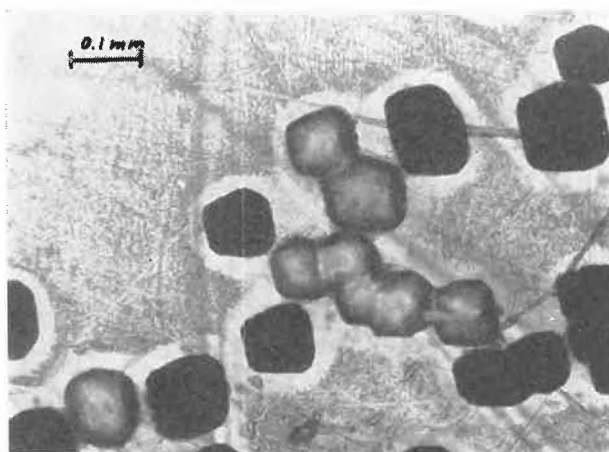


Fig. 1. Mise au point sur la face supérieure

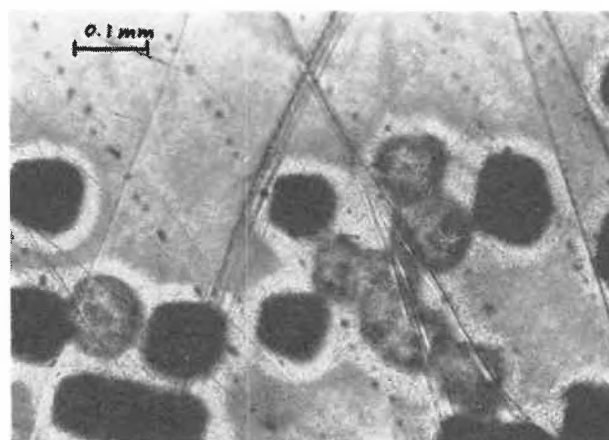


Fig. 2. Mise au point sur la face inférieure

L'observation de la face inférieure de la plaque cristalline au microscope électronique nous a montré des cavités d'attaque semblables à celles observées au microscope électronique par KLEIN et MATEJEC ainsi que par LEVENSON *et al.* Ces cavités ont des dimensions beaucoup plus petites que les grains d'argent de la face supérieure.

Elles ont souvent des formes géométriques correspondant à l'orientation du cristal de AgBr dans lequel elles se trouvent. Ces cavités suivent très souvent des joints de cristallites ou d'autres imperfections cristallines et leur distribution est irrégulière sur toute la surface opposée au révélateur (fig. 3).

² G. I. P. LEVENSON, W. WEST et V. I. SAUNDERS, *Phot. Sci. Eng.* 6 (2) (1962) 135-40.

³ Préparés selon la méthode de S. KYROPOULOS, *Z. anorg. Chem.* 154 (1926) 308, et polis au KCN selon la méthode de C. G. BOISSONNAS, *Fundamentals of Photographic Science*, p. 36, Butterworth, London 1951.

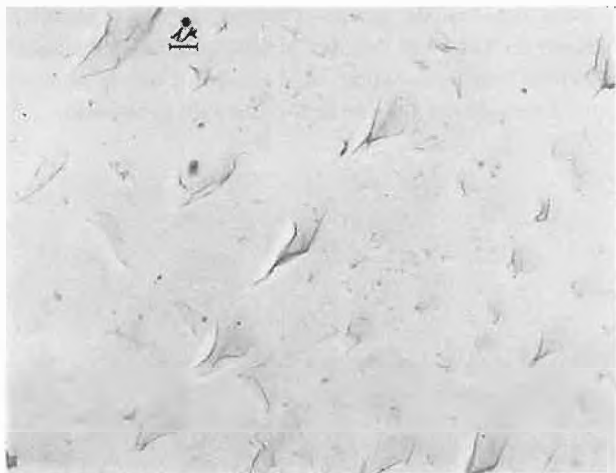


Fig. 3. Micrographie électronique correspondant à une réplique au carbone des cavités formées sur la face inférieure d'une plaque cristalline mince de AgBr

Pour pouvoir décider si la formation de ces cavités est en relation avec une migration d'ions argent à travers la plaque cristalline de AgBr, nous avons ensuite remplacé le développement ordinaire par un développement par «pile» révélant un seul grain d'argent de 1 à 2 mm de diamètre. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 4.

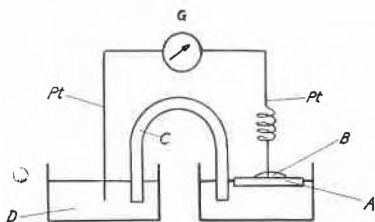


Fig. 4. A: Plaque de AgBr flottant sur l'eau
 B: Goutte de révélateur ou de solvant
 C: Pont ionique (KNO₃)
 D: Révélateur
 G: Galvanomètre

En mettant en contact le fil de platine avec la surface cristalline sèche, nous n'avons jamais observé de courant ni de développement d'argent. En revanche, au moment où l'on met une goutte de liquide au point de contact AgBr-fil de platine, un courant s'établit immédiatement. Les courbes intensité du courant-durée de développement, correspondant à une série d'expériences faites sur la même plaque de AgBr, à la face supérieure de laquelle nous avons déposé une goutte de révélateur ou de solvant, sont représentées sur la figure 5.

Des observations au microscope montrent qu'au début le grain d'argent se développe à la face supérieure, sans qu'il n'apparaisse jamais de cavités correspondantes à la face inférieure. Puis, tout à coup, au moment indiqué par la flèche sur le graphique, on voit se former un grain d'argent sur la face inférieure (fig. 6). Il sem-

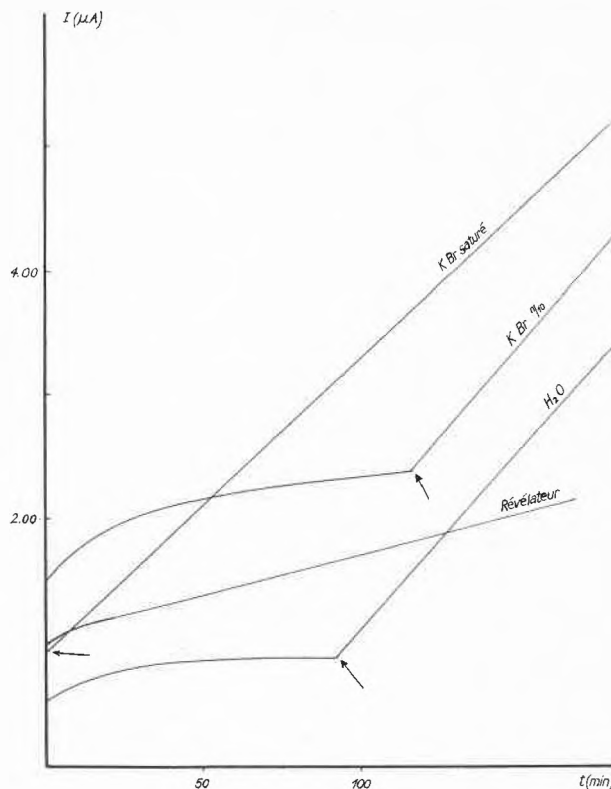


Fig. 5

ble bien que le brusque changement d'intensité du courant corresponde au fait qu'un contact métallique s'établit entre les deux faces.

Voici, à notre avis, comment on peut interpréter ces dernières observations:

En déposant à la face supérieure de la plaque de AgBr une goutte de liquide quelconque, il s'établit immédiatement un contact électrolytique entre cette goutte et l'eau sur laquelle flotte la plaque de AgBr,

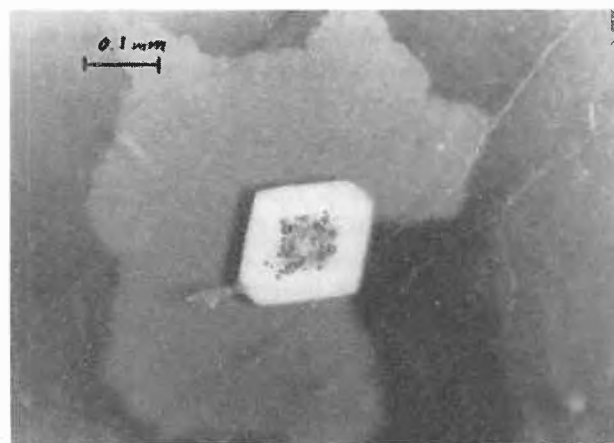


Fig. 6. Lumière rasante. Mise au point sur la face supérieure qui montre un petit grain d'argent de forme géométrique (développement lent); par transparence on voit l'ombre d'un gros grain d'argent de forme non géométrique se trouvant sur la face inférieure (développement rapide)

probablement par les interfaces entre les cristallites. Par dissolution, ces interfaces s'élargissent et facilitent ainsi le passage d'ions bromure en direction de la face inférieure où ils peuvent être neutralisés par des cations provenant du compartiment du révélateur. Un grain d'argent se développe par réduction des ions argent les plus voisins du point d'où les ions bromure peuvent s'échapper. A un moment donné (flèche), de l'argent réduit a traversé la plaque de AgBr. Les électrons provenant du révélateur peuvent donc atteindre la face inférieure à travers ce conducteur métallique de faible résistance, et le développement se fait alors uniquement sur cette face. On observe une pente plus forte de la courbe $I = f(t)$, car alors les ions bromure sont facilement neutralisés et peuvent donc s'échapper plus aisément.

Ces résultats nous laissent penser que :

- Le courant I augmente avec le nombre d'ions bromure pouvant quitter le cristal à sa face inférieure.
- Dans le développement par «pile», nous n'avons jamais constaté, à la face inférieure (dans la région opposée au gros grain d'argent de la face supérieure), ni une grande cavité visible au microscope ordinaire ni une augmentation du nombre de cavités visible au microscope électronique. D'autre part, nous

avons constaté l'établissement d'un courant de développement I non négligeable immédiatement après la mise en contact du fil de platine avec la plaque cristalline, ce qui montre que le contact électrolytique entre la face supérieure et la face inférieure du cristal existe dès le début du développement. Ces deux observations nous font penser qu'il est inutile de faire intervenir une migration d'ions argent à travers la plaque cristalline de AgBr.

Nous pensons que les petites cavités observées au microscope électronique sur la face inférieure sont le résultat d'une attaque directe par les solvants contenus dans le révélateur et qui pénètrent dès le début du développement à travers la plaque cristalline, cette attaque ayant lieu, comme nous l'avons observé, plus facilement là où se trouvent des imperfections.

Nous remercions M. le Prof. CH. G. BOISSONNAS des conseils qu'il nous a donné au cours de ce travail.

Nous tenons aussi à remercier la Direction du Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères pour avoir aimablement effectué la micrographie électronique citée dans le présent travail.

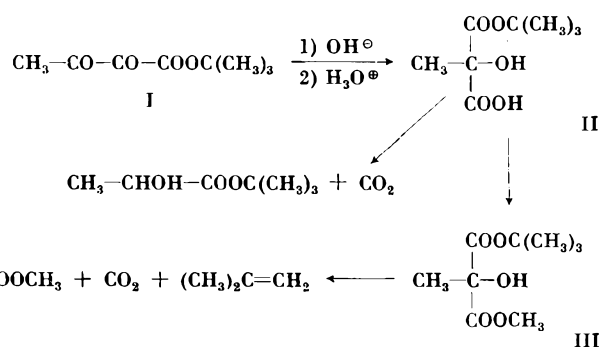
R. STEIGER

Institut de chimie, Université de Neuchâtel

Wanderung von Carbonester- und Carbonamidgruppen bei der benzilsäureähnlichen Umlagerung*

1951 stellten ROBERTS, SMITH und LEE¹ fest, daß, im Gegensatz zur normalen Benzilsäureumlagerung, bei der Alkalieinwirkung auf Diphenyltriketon eine Benzoylgruppe (an Stelle einer Phenylgruppe) wandert. Nucleophile Wanderungen von Acylgruppen sind recht selten². — α, β -Diketobuttersäure-äthylester ($\text{CH}_3\text{-CO-CO-COOC}_2\text{H}_5$) geht unter dem Einfluß von Alkali eine benzilsäureähnliche Umlagerung ein³, bei der sich Methyltartronsäure [$\text{CH}_3\text{-C(OH)(COOH)}_2$] bildet. Für den Mechanismus dieser Reaktion sind drei Möglichkeiten denkbar: a) Wanderung der Methylgruppe; b) Wanderung der Carboalkoxygruppe mit nachfolgender Hydrolyse; c) Hydrolyse mit anschließender Wanderung der Carboxylgruppe. NEVILLE und Mitarbeiter⁴ konnten durch ¹⁴C-Markierung zeigen, daß nicht die Methylgruppe, sondern entweder die Carbo-alkoxy- oder die Carboxylgruppe wandert.

Eine Entscheidung zwischen den beiden verbleibenden Möglichkeiten sollte mittels eines gegen alkalische Hydrolyse stabilen Esters möglich sein. Wir setzten deshalb α, β -Diketobuttersäure-tert.-butylester (I), der durch Nitrosierung von Acetessigsäure-tert.-butylester⁵ und anschließende Hydrolyse mit N_2O_4 synthetisiert wurde, mit NaOH um und erhielten dabei Methyltartronsäure-tert.-butylester (II).



Beim trockenen Erhitzen von II entstand CO_2 , das quantitativ isoliert wurde, und Milchsäure-tert.-butylester. Veresterung von II mit CH_2N_2 führte zu Methyltartronsäure-methyl-tert.-butylester (III), der durch

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 31. August 1963 in Sitten.

¹ J. D. ROBERTS, D. R. SMITH und C. C. LEE, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 618.

² Zusammenstellung vgl. H. DAHN und H. HAUTH, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 2261.

³ W. DENIS, *Amer. Chem. J.* 38 (1907) 561.

⁴ H. W. DAVIES, E. GROVENSTEIN und O. K. NEVILLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 3304.

⁵ A. TREIBS und K. HINTERMEIER, *Chem. Ber.* 87 (1954) 1163.

Verkochen mit *p*-Toluolsulfosäure in abs. Benzol in Milchsäure-methylester und 1 Mol CO₂ übergeführt wurde.

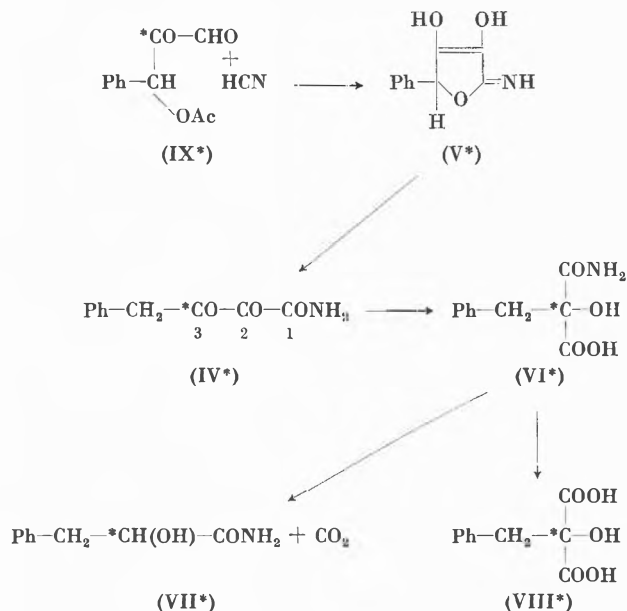
Diese Umwandlung von I in II beweist, daß bei der untersuchten benzilsäureähnlichen Umlagerungsreaktion nicht die Carboxyl-, sondern die unversehrte Carbonestergruppe wandert.

Es erhob sich die Frage, ob sich die entsprechenden Amide ebenso verhalten. KWART⁶ fand, daß bei der alkalikatalysierten Umsetzung von Alloxan zu Alloxansäure keine benzilsäureähnliche Umlagerung, sondern der Bruch einer C-N-Bindung eintritt. Ein analoger Fall wurde von SMITH und KAN⁷ beschrieben. Wir untersuchten deshalb die Umlagerungsreaktion an einem offenkettigen Amid, dem γ -Phenyl- α,β -diketobutyramid (IV), das aus 4-Phenyl-hydroxytetronimid (V) leicht herstellbar ist⁸. IV liefert bei der Einwirkung von Alkali Benzyltartronsäuremonoamid (VI), dessen Struktur aus der Decarboxylierung zum bekannten⁹ β -Phenyl-milchsäureamid (VII) sowie aus der alkalischen Hydrolyse zur ebenfalls bekannten¹⁰ Benzyltartronsäure (VIII) hervorgeht. γ -(*p*-Methoxyphenyl)- α,β -diketobutyramid (bzw. seine Enolform) verhielt sich gleich¹¹.

Die Entstehung von VI aus IV zeigt, daß auf jeden Fall die C-N-Bindung der Amidgruppe intakt blieb, im Gegensatz zu den Befunden von KWART⁶ und von SMITH und KAN⁷. VI kann aus IV durch Wanderung der Benzylgruppe in die Stellung 2 oder der Carbonamidgruppe in die Stellung 3 entstehen. Um dies zu entscheiden, wurde IV in 3-Stellung mit ¹⁴C signiert.

Bei der Synthese von γ -Phenyl- α,β -diketobutyramid-[3-¹⁴C] (IV*) bedienten wir uns zur Herstellung der markierten Vorstufen einer von WEYGAND und Mitarbeitern¹² beschriebenen Reaktionsfolge: O-Acetyl-mandelsäure-chlorid-[1-¹⁴C] wurde mit CH₂N₂ ins Diazo-

keton¹³ und dieses in 3-Acetoxy-benzylglyoxal-[2-¹⁴C] (IX*) umgewandelt. Durch Umsetzung mit KCN entstand V*, das durch vorsichtige saure Hydrolyse⁸ IV* lieferte. γ -Phenyl- α,β -diketobutyramid-[3-¹⁴C] (IV*) ging unter den Umlagerungsbedingungen in Benzyltartronsäure-monoamid-[2-¹⁴C] (VI*) über. Das bei der Decarboxylierung von VI* erhaltene CO₂ war tracersfrei, die gesamte Markierung befand sich im Phenylmilchsäureamid (VII*).



Die Tracerbefunde lassen sich nur durch die Wanderung der CONH₂-Gruppe bei der Umlagerung erklären; im Fall einer Wanderung der Benzylgruppe von IV* hätte die Carboxylgruppe von VI* die gesamte Markierung enthalten müssen. Das Ergebnis zeigt, daß sich die Amide von α,β -Diketosäuren in ihrem Verhalten bei der benzilsäureähnlichen Umlagerung nicht von dem der entsprechenden Ester unterscheiden und in beiden Fällen die intakte Gruppe wandert. Ob auch die benzilsäureähnliche Wanderung einer Carboxylatgruppe existiert, ist ungewiß.

¹³ L. I. SMITH und R. H. ANDERSON, *J. Org. Chem.* 16 (1951) 963.

H. DAHN, M. BALLENEGGER und H.-P. SCHLUNKE
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Lausanne

⁶ H. KWART, R. W. SPAYD und C. J. COLLINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 2579.

⁷ P. A. S. SMITH und R. O. KAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 2580.

⁸ H. DAHN und G. ROTZLER, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1555.

⁹ A. MCKENZIE, G. MARTIN und H. G. RULE, *J. Chem. Soc.* 105 (1914) 1583.

¹⁰ M. CONRAD, *Liebigs Ann. Chem.* 209 (1881) 241.

¹¹ H. MOLL, Dissertation, Basel 1960.

¹² F. WEYGAND, H. J. BESTMANN und K. GIERSCHNER, *Chem. Ber.* 95 (1962) 27.